

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-110711

(43)Date of publication of application : 20.04.2001

(51)Int.Cl. H01L 21/027  
G02F 1/13  
G03F 7/42  
H01L 21/306  
H01L 21/308

(21)Application number : 11-289580

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.10.1999

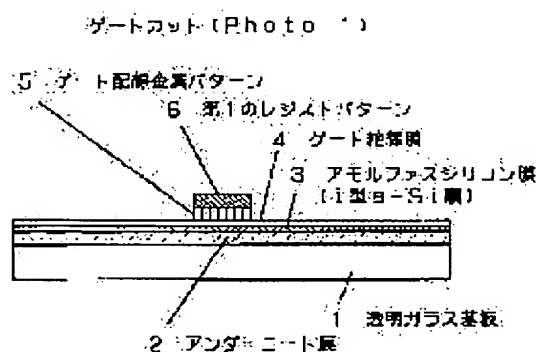
(72)Inventor : OGAWA KAZUFUMI

**(54) ELIMINATING METHOD OF ORGANIC THIN FILM, MANUFACTURING METHOD OF SEMICONDUCTOR DEVICE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING THE METHOD, AND ELIMINATING EQUIPMENT OF ORGANIC THIN FILM USED FOR MANUFACTURING**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method to perfectly eliminate an organic coating film by oxidation at a comparatively low temperature without damaging device characteristic when manufacturing a TFT array and a semiconductor device, and excludes contaminating factor to a device.

**SOLUTION:** In this method, at least an organic coating film formed on an inorganic substrate is eliminated by oxidation in supercritical water. At this time, silicon for manufacturing a semiconductor element, a glass substrate for manufacturing a liquid crystal display element, etc., are assumed as the inorganic substrate. It is effective in a resist eliminating process that resist for lithography is assumed as the organic coating film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.11.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-110711

(P2001-110711A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト (参考)
H 0 1 L 21/027		G 0 2 F 1/13	1 0 1 2 H 0 8 8
G 0 2 F 1/13	1 0 1	G 0 3 F 7/42	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/42		H 0 1 L 21/308	G 5 F 0 4 3
H 0 1 L 21/306		21/30	5 7 2 B 5 F 0 4 6
21/308		21/306	D
		審査請求 有	請求項の数10 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-289580

(22) 出願日 平成11年10月12日 (1999. 10. 12)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 小川 一文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

Fターム (参考) 2H088 FA23 FA30 HA08 MA20

2H096 AA25 EA06 EA23 HA30 LA02

5F043 BB30 CC16 CC20 DD06 DD07

EE03 EE40

5F046 MA03 MA05 MA07

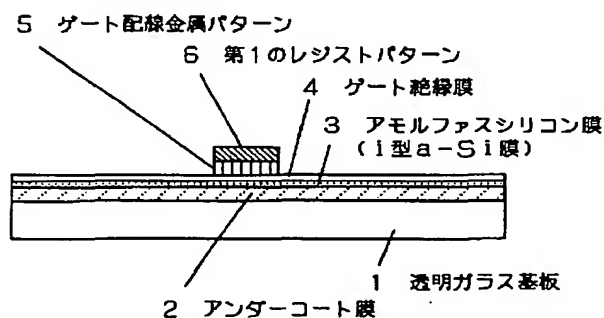
(54) 【発明の名称】 有機薄膜の除去方法およびそれを用いた半導体装置と液晶表示装置の製造方法及びそれに用いる有機薄膜の除去装置

## (57) 【要約】

【課題】 本発明では、T F Tアレイや半導体装置製造におけるデバイス特性を損なうことなく、比較的低温で有機被膜を完全に酸化除去し、デバイスへのコンタミ要因を除去する方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも、無機基板上に形成された有機被膜を超臨界水中で酸化除去する方法を提供する。このとき、無機基板は半導体素子製造用シリコンまたは液晶表示素子製造用ガラス基板等を想定する。また、有機被膜としてリソグラフィー用のレジストを想定すると、レジスト除去工程において有効である。

ゲートカット (Photo 1)



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも、無機基板上に形成された有機被膜を超臨界水中で選択的に酸化除去することを特徴とする有機薄膜の除去方法。

【請求項2】無機基板がシリコンまたはガラスであることを特徴とする請求項1記載の有機薄膜の除去方法。

【請求項3】有機被膜がリソグラフィー用のレジストであることを特徴とする請求項1または2記載の有機薄膜の除去方法。

【請求項4】超臨界水として比抵抗が10メガオーム以上の超純水を用い、375℃以上で且つ220気圧以上の条件下で処理することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機薄膜の除去方法。

【請求項5】少なくとも半導体基板表面にレジストを塗布する工程と、ホトマスクを用いて露光する工程と、現像してレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンを超臨界水中で酸化除去する工程を含むことを特徴とした半導体装置の製造方法。

【請求項6】ホトマスクを用いて露光する工程の代わりに電子ビームで直接任意のパターンで露光する工程を用いることを特徴とする請求項5記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】少なくともガラス基板表面にレジストを塗布する工程と、ホトマスクを用いて露光する工程と、現像してレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンを超臨界水中で酸化除去する工程を含むことを特徴とした液晶表示装置の製造方法。

【請求項8】ホトマスクを用いて露光する工程の代わりに電子ビームで直接任意のパターンで露光する工程を用いることを特徴とする請求項7記載の液晶表示装置の製造方法。

【請求項9】少なくとも220気圧以上の耐圧気密容器であり、375℃以上の加熱機能を有し処理できることを特徴とする有機薄膜の除去装置。

【請求項10】容器内に複数枚の基板を同時に装着して処理できることを特徴とする請求項9記載の有機薄膜の除去装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機薄膜の除去方法およびそれを用いた半導体装置と液晶表示装置の製造方法及びそれに用いる有機薄膜の除去装置液晶表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体装置や液晶表示装置の製造において、無機基板表面の有機薄膜を除去する工程は、代表例としてホトマスクによるレジスト除去工程がある。このようなレジスト除去工程は、発煙硝酸を用いて酸化除去する方法や、フェノール系の有機溶媒で分解除去する方法が一般的であった。しかしながら、この

2

ような薬品を用いてレジストを分解除去する方法は、除去工程そのものが不安定であった。また、除去残渣や薬品に含まれる不純物は、デバイス特性を不安定にする大きな原因となっていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】以上のような欠点に鑑み、本発明では、TFTアレイや半導体装置製造におけるデバイス特性を損なうことなく、比較的低温で有機被膜を完全に酸化除去し、デバイスへのコンタミ要因を除去する方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、少なくとも、無機基板上に形成された有機被膜や有機物汚れを超臨界水中で酸化除去する方法を提供する。

【0005】このとき、無機基板は半導体素子製造用シリコンまたは液晶表示素子製造用ガラス基板等を想定し、有機被膜としてリソグラフィー用のレジストを想定すると、レジスト除去工程において有効である。

【0006】さらに、超臨界水として比抵抗が10メガオーム以上の超純水を用い、375℃以上で且つ220気圧以上の条件下で処理すると、比較的低温で且つ不純物で汚染することなく効率的に有機薄膜を除去できる。

【0007】また、この技術を応用すると、少なくとも半導体基板表面にレジストを塗布する工程と、ホトマスクを用いて露光する工程と、現像してレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンを超臨界水中で酸化除去する工程を行うことで半導体装置を製造できる。さらに、ホトマスクを用いて露光する工程の代わりに電子ビームで直接任意のパターンで露光する工程を用いても良い。

【0008】あるいは、少なくともガラス基板表面にレジストを塗布する工程と、ホトマスクを用いて露光する工程と、現像してレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンを超臨界水中で酸化除去する工程を行うことで液晶表示装置を製造できる。さらに、このときもホトマスクを用いて露光する工程の代わりに電子ビームで直接任意のパターンで露光する工程を用いても良い。

【0009】一方、上述のような方法を行う目的に、少なくとも220気圧以上の耐圧気密容器であり、375℃以上の加熱機能を有し処理できる有機薄膜除去装置を提供する。

【0010】このとき、容器内に複数枚の基板を同時に装着して処理できると、生産性を向上する上で都合が良い。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機薄膜の除去方法を説明するため、実施の形態として半導体素子や液晶表示素子の製造で頻繁に用いられる用いられるホトリソ

3

グラフィーを例にして概要を説明する。

【0012】まず、はじめにシリコンまたはガラス基板を準備する。その表面にパターン形成を目的とし酸化シリコン膜やチッ化シリコン膜を形成する。さらに、その表面にホトレジスト膜を形成し、露光現像してレジストパターンを形成する。その後このレジストパターンをマスクにして、パターン形成を目的とし酸化シリコン膜やチッ化シリコン膜を選択的にエッチングする。その後、220気圧以上の耐圧気密容器であり、375℃以上の加熱機能を有し処理できる有機薄膜除去装置にいて加圧した状態で加熱し、前記レジストパターンを酸化除去する。

【0013】この方法は、アモルファスシリコンなどを用いた液晶表示装置用アレイなど、高温で処理すると特性が劣化するデバイスの製造には極めて有効である。

【0014】（実施例1）予め良く洗浄された透明ガラス基板1を準備し、アンダーコート膜2としてシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）膜を0.4ミクロンCVD法で堆積した。その後、半導体膜としてプラズマCVD法を用いて不純物を含まないアモルファスシリコン（i型a-Si）膜3を50nm、ゲート絶縁膜4としてプラズマCVD法を用いて $\text{SiN}_x$ 膜を150nm、さらに、ゲート電極およびゲート配線用のゲート配線金属膜5としてAl-Zr（97：3）合金をスパッタリング法を用いて200nm程度の膜厚までそれぞれ真空中で連続して形成した。

【0015】次に、ホトレジスト（東京応化製TFR-890、または住化のPFI-37Aを使用）をスピナーで1.5ミクロンの厚みで塗布し、プレベークを行い、露光装置を用いておよそ1000mJ/cm<sup>2</sup>で露光した後、専用現像液を用いて現像し、第1回目のホトリソ用レジストパターン6を形成した。つぎに、この第1のレジストパターン6をマスクに、前記ゲート電極およびゲート配線用のゲート配線金属膜5を選択的にエッチングした（図1）。その後、同様の基板を5枚まとめて圧力容器内に比抵抗が12メガオーム以上の超純水と供に封じ込め、250気圧400℃で30分間処理し、前記レジストを酸化除去した。

【0016】このとき、基板間ギャップを10mmとして5枚同時に処理したが、何れもきれいに酸化除去できた。なお、純水の臨界点は、218.3℃374.2℃なので、レジスト除去装置は、少なくとも220気圧以上の耐圧気密容器であり、375℃以上の加熱機能を有し処理できるものであればよい。また、複数枚同時に処理できる装置が、生産性向上の上で都合がよい。

【0017】その後、前記ゲート電極およびゲート配線用のゲート配線金属膜5パターンを硼酸アンモニアを用いpH7付近の電解液中で陽極酸化してパターンの上側面（上面と側面）に $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする陽極酸化絶縁膜7を形成した。これをマスクにゲート絶縁膜をエッ

4

チングレゲート絶縁膜パターン4'を形成した（図2）。

【0018】このとき、レジストパターン6およびゲート電極とゲート配線用のゲート配線金属膜パターンをマスクにゲート絶縁膜をエッチングしても良いが、陽極酸化絶縁膜を形成した後これをマスクにゲート絶縁膜をエッチングした方が、ゲート電極やゲート配線用のゲート配線金属膜パターンの陽極酸化膜下部にアンダーカット部が生じなくて都合がよい。

【0019】次に、プラズマCVD法を用いてリン（n型不純物）を含むアモルファスシリコン（n+a-Si）膜8を50nm堆積し、スパッタリング法を用いてコンタクト電極金属膜9としてTi金属膜を100nm程度、さらにソースおよびドレイン配線用金属膜10としてAl-Zr膜を200nmの膜厚まで連続で蒸着形成した後、第2回目のホトリソ用レジストパターン11を形成し、これをマスクに、Al-Zr膜10、Ti金属膜9（図3）、およびn+a-Si膜8とi型a-Si膜3を順次エッチングし、Al-Zr膜とTi金属膜とn+a-Si膜が積層されたソース電極配線12、ドレイン電極13を形成しTFT群を形成した（図4）。レジスト除去は、第1回目のレジスト除去と同様に行った。

【0020】その後、インジウム錫酸化膜（ITO）よりなる透明電極膜14をスパッタリング法を用いて100nm程度の膜厚まで蒸着形成した後、通常の方法で第3回目のホトリソ用レジストパターン15を形成し、透明電極膜パターン群（画素電極）14'を形成した（図5）。レジスト除去は、第1回目のレジスト除去と同様に行った。

【0021】最後に、シラザン系の熱分解性シリカを用い印刷焼成法により前記TFTおよびを被うようにシリカ保護膜16を300nm形成し、このシリカ保護膜パターンをマスクに外部駆動回路と接続する部分のゲート電極金属上の陽極酸化膜をエッチング除去すると透過型液晶表示装置に使用可能なTFTアレイ17をホトマスク3枚で作成できた（図5）。

【0022】なお、上記実施例では、TFTアレイ製造、すなわち、ガラス基板表面に形成したホトレジストの除去を示したが、半導体装置製造、すなわち基板がシリコンの場合にも同様に応用できた。また、本発明の方法は、レジスト除去に限定されるものではなく、無機基板上の有機被膜除去や有機物汚れ除去にも応用できた。

【0023】このとき、超臨界水として比抵抗が10メガオーム以上の超純水を用い、375℃以上で且つ220気圧以上の条件下で処理すれば、無機基板上の有機物汚染除去、およびTFTアレイや半導体装置の製造を支援なく行えた。

【0024】なお、ホトマスクを用いて露光する工程の変わりに、電子ビームで直接任意のパターンで露光を行

10

20

30

40

50

5

っても同様の結果が得られた。

【0025】一方、除去装置としては、少なくとも220気圧以上の耐圧気密容器であり、375℃以上の加熱機能を有し処理できるものであればよい。

【0026】さらに、容器内に複数枚の基板を同時に装着して処理できることが、量産性を確保する上で好ましい。

【0027】（実施例2）次に、上記実施例1を用いて作成したTFTアレイを用いて、実際に液晶表示デバイスを製造した場合の製造プロセスについて図7を用いて説明する。

【0028】まず、実施例1と同様の2枚マスクを用いて製造されたTFTアレイ、すなわちマトリックス状に載置された第1の電極群2.1とこの電極を駆動するトランジスタ群22を有する第1のTFTアレイ基板23、および第1の電極群と対向するように載置したカラーフィルター群24と第2の電極25を有するカラーフィルター基板26上に、それぞれ通常の方法でポリイミド樹脂を塗布・硬化しラビングを行い液晶配向膜27、27'を作製した。

【0029】次に、前記第1と第2の基板23、26を、電極が対向するように位置合わせしてスペーサー28と接着剤29でおおよそ5ミクロンのギャップで配向方向が90度ねじれたセルを作成した。その後、前記第1と第2の基板に前記TN液晶30を注入した後、偏光板31、32をクロスニコルに組み合わせて表示素子を完成した。

【0030】この様なデバイスは、バックライト33を全面に照射しながら、ビデオ信号を用いて各々のトランジスタを駆動することで矢印Aの方向に映像を表示できた。

【0031】このとき、ボトムゲート型TFTアレイを製造する工程の後、配向膜形成の前に、少なくとも前記TFTアレイの一部を保護膜で被う工程を行うと信頼性の高い液晶表示装置を製造できた。

【0032】また、保護膜として、無機物であるシリカ膜またはチッ化珪素膜を用いると、さらに信頼性の高い液晶表示装置を製造できた。

【0033】さらに、透明電極膜の代わりに金属電極膜を形成したTFTアレイを用いると反射型液晶表示装置を製造できた。

【0034】

【発明の効果】本実施例における有機薄膜の除去法（レジスト除去法）を用いれば、従来の発煙硝酸やフェノール系レジスト除去液のような危険な薬品を用いる必要がないので、安全である。また、薬品を用いて除去する場合に比べ、薬品に含まれる不純物による汚染を大幅に低減でき、液晶表示装置に用いるTFTアレイやシリコン半導体素子におけるトランジスタ特性の安定化に大きく寄与できる。

6

【0035】さらに、危険な化学物質を含まないので廃液処理も極めて簡単にできる効果がある。

【0036】とくに、TFTアレイ製造においては、アモルファスシリコンTFTの特性を損なうことがない400℃程度で処理できるので、効果大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1におけるTFTアレイの製造工程を説明する工程断面概念図

【図2】本発明の実施例1におけるTFTアレイの製造工程を説明する工程断面概念図

【図3】本発明の実施例1におけるTFTアレイの製造工程を説明する工程断面概念図

【図4】本発明の実施例1におけるTFTアレイの製造工程を説明する工程断面概念図

【図5】本発明の実施例1におけるTFTアレイの製造工程を説明する工程断面概念図

【図6】本発明の実施例1におけるTFTアレイの製造工程を説明する工程断面概念図

【図7】本発明の実施例2における液晶表示装置を説明する断面概念図

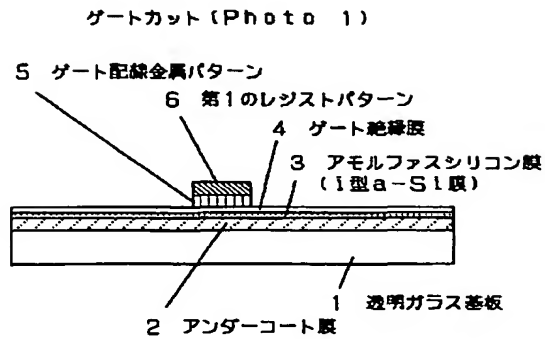
【符号の説明】

- 1 透明ガラス基板
- 2 アンダーコート膜
- 3 i型a-Si膜
- 4 ゲート絶縁膜
- 4' ゲート絶縁膜パターン
- 5 ゲート電極
- 6 第1回目のレジストパターン
- 7 陽極酸化絶縁膜
- 8 n+a-Si膜
- 9 コンタクト電極金属膜
- 10 ソースドレイン配線用金属膜
- 11, 11' 第2回目のレジストパターン
- 12 ソース電極配線
- 13 ドレイン電極
- 14 透明導電膜
- 14' 画素透明電極
- 15 第3回目のレジストパターン
- 16 シリカ保護膜
- 17 透過型TFTアレイ
- 21 第1の電極群
- 22 トランジスタ群
- 23 TFTアレイ基板
- 24 カラーフィルター群
- 25 第2の電極
- 26 カラーフィルター基板
- 27 液晶配向膜
- 28 スペーサー
- 29 接着剤
- 30 液晶

31, 32 偏光板

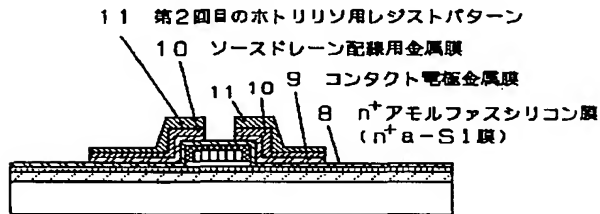
7

【図1】



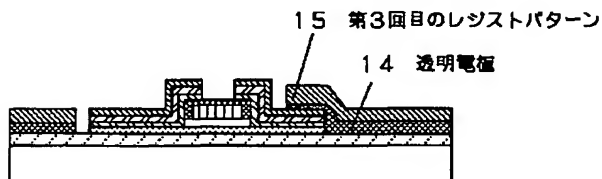
【図3】

ソースドレインカット (Photo 2)



【図5】

ITOカット (Photo 3)

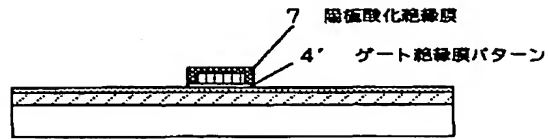


\* \* 33 バックライト

8

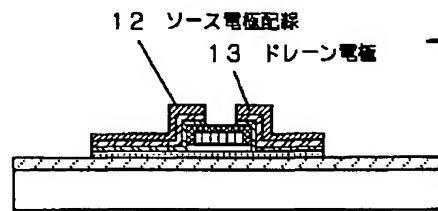
【図2】

窒素酸化、ゲート絶縁膜エッチ



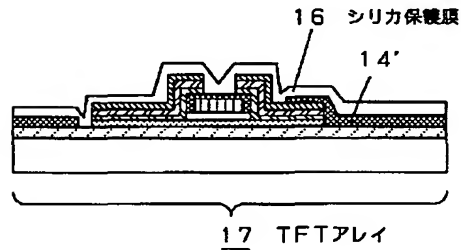
【図4】

a-Siカット



【図6】

保護膜形成



【図7】

